第36卷 第2期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.2
2016年4月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Apr. 2016

十六硫醇自组装膜对Ag的防变色作用研究

鲁文晔[1] 陈蝶依[2] 陈步荣[1] 汤 涛[1]

1. 南京工业大学材料科学与工程学院 南京 210009;
2. 南京大学匡亚明学院 南京 210023

摘要: 针对Ag制品的变色问题,在Ag表面制备十六硫醇 (HDT) 自组装分子膜 (SAMs),用H_2S加速变色实验评价防变色效果,通过正交试验法得到最佳成膜工艺为:温度60 ℃,浓度0.1 mol/L,自组装时间为2 h。采用接触角测定和极化曲线、电化学阻抗、循环伏安曲线等电化学方法对膜的性能进行表征。结果表明:乙醇溶液中HDT在Ag表面形成了一层致密的自组装分子膜,具有良好的防变色效果。HDT SAMs对Ag腐蚀的阳极氧化和阴极还原均有抑制作用,膜的覆盖率为94.8%,缓蚀率达到95.9%。

关键词: 十六硫醇 自组装膜 Ag 防变色

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)02-0172-05

Hexadecane-thiol Self-assembly Monolayers on Silver for Anti-tarnishing

LU Wenye[1], CHEN Dieyi[2], CHEN Burong[1], TANG Tao[1]

1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;
2. Kuang Yaming School, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Abstract: Self-assembly monolayers of hexadecane-thiol (HDT) were prepared on the surface of silver and their anti-tarnishing performance was examined by accelerated tarnish test with H_2S. Then the optimal processing parameters were acquired: the temperature is 60 ℃, the concentration of HDT is 0.1 mol/L and the experiment time is 2 h. The self-assembly monolayers were characterized also by means of water drop contact angle, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry methods. The results showed that the self-assembly monolayers of HDT on the surface of silver were compact, and the effect of anti-tarnishing for silver is excellent. Both anodic and cathodic reactions of corrosion were inhibited by HTD SAMs, the film coverage is 94.8%, and the inhibition efficiency is up to 95.9%.

Key words: hexadecane-thiol, self-assembly monolayer, silver, anti-tarnishing

1 前言

银制品在使用和存放的过程中易发生明显的变色现象,在Ag表面形成褐色或黑色的变色膜,其变色原因主要是空气中的O_2以及微量S的存在,单质硫、无机及有机硫化合物等对Ag具有强烈的致变色作用,变色产物的主要成分是黑色的Ag_2S[1]。变色膜的存在严重影响银制品的美观性。同时,工业上Ag的变色还会引起延展性、导电性、导热性等主要性能的变化,导致电子设备中Ag部件的接触电阻升高,可靠性和可焊性下降[2]。目前,防止Ag变色的方法有[3]:电镀、沉积氧化膜和有机吸附钝化层等。其共同点是通过不同方法在Ag表面形成金属、无机物或有机物的涂层或钝化膜,膜层的厚度从几十纳米到几微米不等,对金属Ag或镀Ag层的外观色泽、导电导热性均有不同程度的影响,有的工艺复杂,毒性大。近年来,分子自组装膜 (SAMs) 技术的发展,

定稿日期: 2015-04-17
作者简介: 鲁文晔,男,1987年生,硕士生
通讯作者: 陈步荣,E-mail: chenburong@163.com,研究方向为材料的腐蚀与防护
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.057

为从分子级别上实现对金属的保护提供了一条新途径[4]。其中，烷基硫醇对Cu，Au和Ag等防腐蚀方面研究较早，具备制备工艺简单、低毒环保，不改变外观，不增加接触电阻等优点[5]。Jennings等[6]认为烷基链碳原子数越多，烷基硫醇对Cu的防护性能越好。屈钧娥等[7]研究发现，随着十二烷基硫醇浓度的增大，其在Au表面的覆盖度变大，并且更为致密；当浓度为0.005 mol/L，浸泡时间为2 h，可以在Au表面得到覆盖度为98.45%的十二硫醇自组装膜。Liang等[8]采用不同的分散剂将十八烷基硫醇分散于水溶液中，在Ag表面制得的十八烷基硫醇自组装膜，其对Ag在NaCl和Na_2S组成的混合腐蚀介质中的缓蚀效率高达91.9%，覆盖率为96.7%。国内有关十六硫醇 (HDT) 自组装膜对Ag防变色作用的研究很少，本文采用乙醇为溶剂，在Ag表面制备HDT自组装膜，运用正交法和H_2S加速法得到最佳工艺，并用极化曲线、电化学阻抗、循环伏安等电化学方法对自组装膜的抗变色性能进行了表征。

2 实验方法

2.1 试剂

无水乙醇 (分析纯)，Na_2S (分析纯)，NaOH (分析纯) ，KH_2PO_4 (分析纯)，HDT (试剂级)，蒸馏水，纯度为99.99% (质量分数) 的Ag片。

2.2 自组装膜的制备

Ag电极工作面积为1 cm^2，采用纯Ag片制备，环氧树脂密封；Ag片规格为25 mm×25 mm×2 mm。将Ag片和Ag电极分别用金相砂纸逐级打磨至2000#，抛光，蒸馏水超声清洗10 min，再用无水乙醇超声清洗10 min，晾干备用。将经过预处理的Ag片和Ag电极放入一定浓度和温度的HDT乙醇溶液中，一定时间后取出，用相同温度的无水乙醇清洗，吹干备用。

2.3 H_2S加速变色实验

实验按JEIDA-39标准[9]进行，即Na_2S+KH_2PO_4作为H_2S的来源，具体方法为：称取120 g $Na_2S\cdot9H_2O$溶解于300 mL蒸馏水中，称取14 g KH_2PO_4溶解于200 mL蒸馏水中，将两种溶液先后加入到14 dm^{3}玻璃干燥器中混合，迅速加盖密封，置于 (40±2) ℃烘箱中至恒温，此时溶液上方产生的H_2S浓度为 (3±1)×10^{-6} mol/L，将样片用线悬挂于溶液上方同一高度，加速变色20 h后取出观察。

加速变色实验后效果评价：按GB/T 2423-1995标准[10]进行，腐蚀变色评级分为5级，即：1级为不变色；2级为微灰暗色、微黄色或者出现第1个直径小于1 mm变色黑点；3级为轻度变成灰暗色、黄色并有褐色或少量变色黑点；4级为灰暗色加深、黄色加深，其他彩色膜颜色加重或变色的黑点扩散，变色的面积较大；5级为黄色、灰暗色很深。而且褐色变为黑褐色，其他彩色膜很深或变色扩散严重且变色面积大或者全部变为黑色。

2.4 接触角测试

采用Dataphysics OCA 20光学接触角测量仪对接触角进行测量，所用液体为蒸馏水，给定蒸馏水的体积约为2.0 μL。每个样品选取5个点进行测量，然后取平均值。

2.5 电化学性能测试

电化学测量采用CHI660B电化学工作站。采用三电极系统，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为Pt电极，工作电极是成膜前后的Ag电极。实验温度为25 ℃。测定极化曲线所用介质为0.05 mol/L的Na_2S溶液，测试电位范围−1.2~0.4 V，扫描速率为2 mV/s；电化学阻抗实验所用介质为0.05 mol/L的Na_2S溶液，频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，振幅为5 mV；测定循环伏安曲线所用介质为0.10 mol/L的NaOH溶液，测试范围为−0.2~0.8 V，扫描速率为5 mV/s。测试之前需将Ag电极浸在溶液中，等电位稳定以后再进行测试。

3 结果与讨论

3.1 加速变色实验结果

影响HDT在Ag表面自组装膜效果的因素主要有HDT浓度、成膜温度、时间和前处理工艺等。为得到最佳制备工艺，进行了正交试验，选用的是$L_9(3^3)$ 正交表，3个因素：温度、浓度、时间。同时，根据前期实验，选择了每个因素的水平，按正交表参数进行了H_2S加速变色实验，并对试片按GB/T 2423-1995标准进行评级，结果见表1。

由表1可以看出，HDT的温度、浓度和时间对Ag的防变色作用影响顺序依次为：浓度＞温度＞时间，在Ag表面形成HDT自组装膜的最佳工艺为0.1 mol/L，60 ℃，2 h。

3.2 组装前后宏观照片

图1a和b分别为空白Ag片和自组装膜后的Ag片。可以看出Ag表面形成SAMs前后，表面色泽和外观没有明显变化。

3.3 接触角测试

图2为Ag表面的接触角测试结果。空白Ag片表面有亲水性，水滴呈铺展状，其接触角为70°。而当Ag在HDT乙醇溶液最佳工艺中形成自组装膜后，水滴在其表面收缩成一个球形，其接触角增大，为118°。可以看出，HDT在Ag表面形成了一层疏

表1 正交实验结果

Table 1 Results of orthogonal test

Test No.	Temperature ℃	Concentration mol/L	Time h	Grade
1	40	0.02	0.5	5
2	40	0.05	1	4
3	40	0.1	2	3
4	50	0.02	1	4
5	50	0.05	2	2
6	50	0.1	0.5	1
7	60	0.02	2	3
8	60	0.05	0.5	3
9	60	0.1	1	1
K_{1j}	4.000	4.000	3.000	---
K_{2j}	2.333	3.000	3.000	---
K_{3j}	2.333	1.667	2.667	---
R_j	1.667	2.333	0.333	---

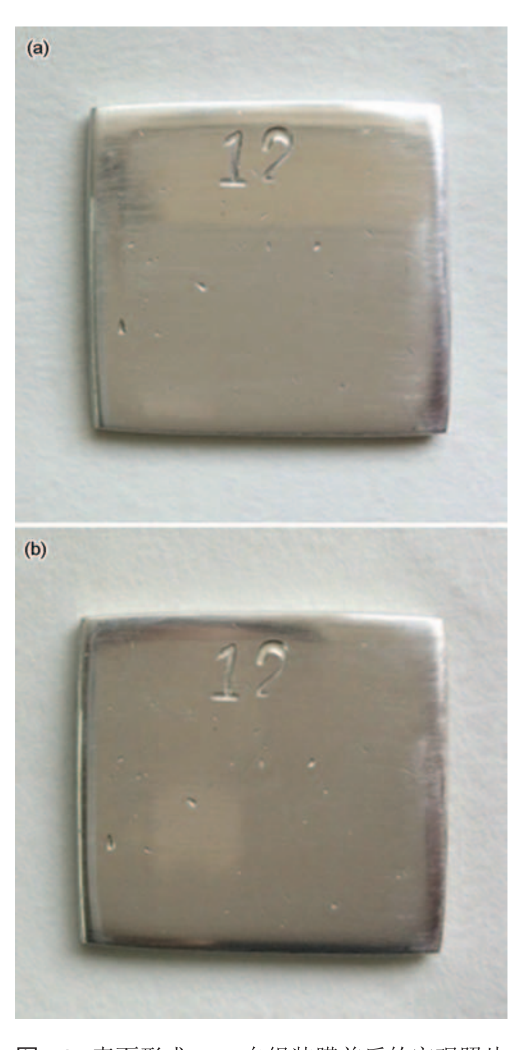


图1 Ag表面形成HDT自组装膜前后的宏观照片

Fig.1 Images of bare Ag (a) and HDT covered Ag (b)

水性的膜。

3.4 极化曲线

图3为Ag表面形成HDT SAMs前后，在0.05 mol/L的Na_2S溶液中的极化曲线。表2列出了由图3数据计算得到的极化曲线分析结果和缓蚀效率η。其中，η按下式计算得到[11]，并以此来衡量自组装膜的缓蚀效果：

$$\eta = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100\% \quad (1)$$

其中，I_{corr}^0和I_{corr}分别表示未组装和组装了HDT SAMs的Ag的腐蚀电流密度。

从图3和表2中可以看出，HDT在Ag表面形成SAMs后，阴极的氧还原和阳极Ag的硫化过程均受到了抑制，自腐蚀电流密度大幅降低，缓蚀效率为95.9%。一般认为E_{corr}变化在85 mV以上才可以判断缓蚀剂的类型[12]，E_{corr}略向阴极移动，因此阴极极化过程的阻滞作用较阳极极化过程明显。

3.5 电化学阻抗

图4是Ag电极形成SAMs前后在0.05 mol/L的Na_2S溶液中的Nyquist阻抗图。该阻抗图呈一容抗弧形，说明研究体系中Ag的腐蚀由电荷传递过程控制[13]。弧形与Z_{Re}轴上的弦长对应于Ag电极的膜电阻，膜电阻越大，说明缓蚀效率越高[14]。

文献[15]已经建立了很多不同的等效电路来拟合

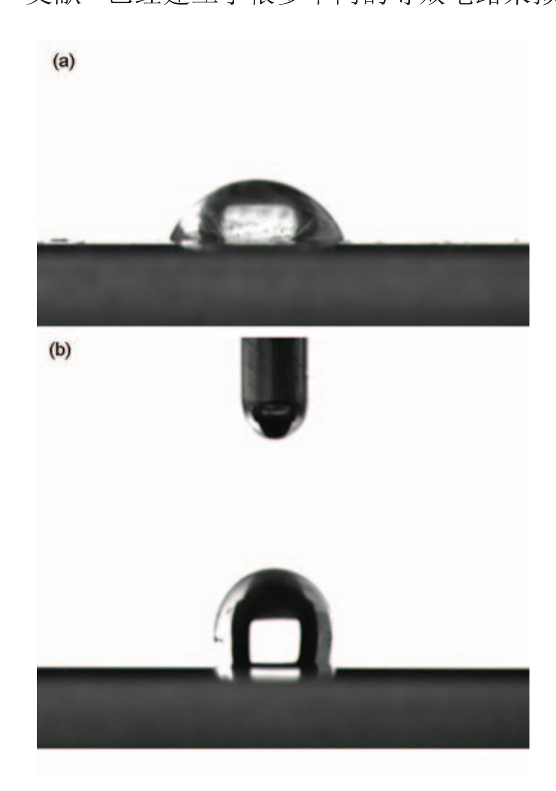


图2 Ag表面的接触角测试结果

Fig.2 Contact angles of water drops on blank (a) and HDT deposited (b) Ag

有机覆盖层的电化学阻抗数据，采用图5中的等效电路，使用ZView软件拟合阻抗数据，针对高频区的容抗半圆，用一个电荷传递电阻R_{ct}和一个双电层电容C_{dl}并联来模拟电极/溶液之间的界面，R_s代表溶液电阻，C_{sams}和R_{sams}代表表面膜的膜电容和膜电阻。

表3为电化学阻抗的拟合结果。SAMs的双电层电容C_{dl}是表征膜质量的重要因素，C_{dl}越小，则表示膜越致密[16]。从表3中可以看出，空白Ag电极的C_{dl}为15.7 μF·cm^{-2}，而覆盖SAMs后降至2.51 μF·cm^{-2}，下降了一个数量级，说明Ag电极表面形成了比较均匀致密的SAMs[17]。Ag电极形成SAMs以后界面R_{ct}大幅度增加，说明腐蚀介质与Ag电极发生氧化还原反应的电荷转移阻力增大，增大了Ag发生腐蚀和变色的难度。表3中空白Ag电极的R_{ct}仅为6.58 kΩ·cm^2，而HDT在乙醇中形成自组装膜后的R_{ct}增至127.65 kΩ·cm^2，可以计算出自组装膜的覆盖度为94.8%，自组装膜较为致密。

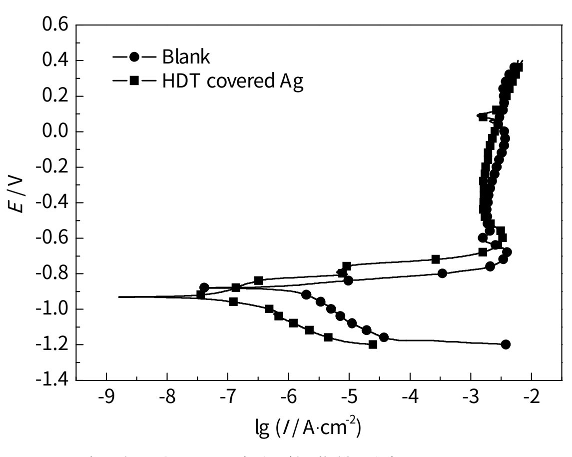


图3 Ag表面形成HDT自组装膜前后在0.05 mol/L Na_2S溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of blank and HDT covere Ag in 0.05 mol/L Na_2S solution

表2 由图3计算得到的极化曲线分析结果和缓蚀效率

Table 2 Corrosion current density, Tafel slopes and protection efficiency of bare Ag and HDT covered Ag in 0.05 mol/L Na_2S solution

SAMs	E_{corr} V	b_a mV·dec^{-1}	b_c mV·dec^{-1}	I_{corr} μA·cm^{-2}	η %
Blank	−0.880	58.6	242.2	1.373	---
HDT	−0.931	44.8	205.8	0.055	95.9

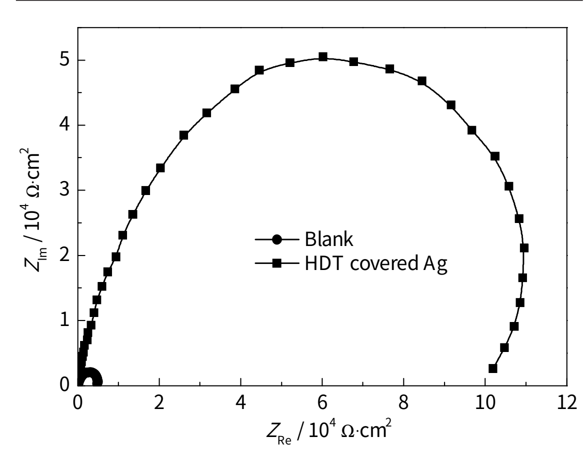


图4 Ag电极形成SAMs前后在0.05 mol/L Na_2S溶液中的Nyquist图

Fig.4 Nyquist impedance plots of blank and HDT covered Ag in 0.05 mol/L Na_2S solution

3.6 循环伏安曲线

空白Ag和自组装膜覆盖的Ag电极在0.1 mol/L NaOH溶液中的循环伏安曲线见图6。可知，空白Ag的循环伏安曲线峰非常明显，Ag的氧化过程分为两个阶段，Ag在碱性溶液中第一阶段的氧化可能包含多步过程[18]，主要对应于图6中a峰，代表Ag_2O的生成，见下式：

$$2Ag + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O + 2e \qquad (2)$$

第二阶段的氧化是AgO的形成过程，对应阳极方向的b峰，见下式：

$$Ag_2O + 2OH^- \rightarrow 2AgO + H_2O + 2e \qquad (3)$$

而AgO和Ag_2O还原分别对应阴极方向的c和d峰。

空白Ag电极的Ag_2O和AgO形成的峰电流分别为1.02和1.76 mA。表面有自组装膜的Ag电极

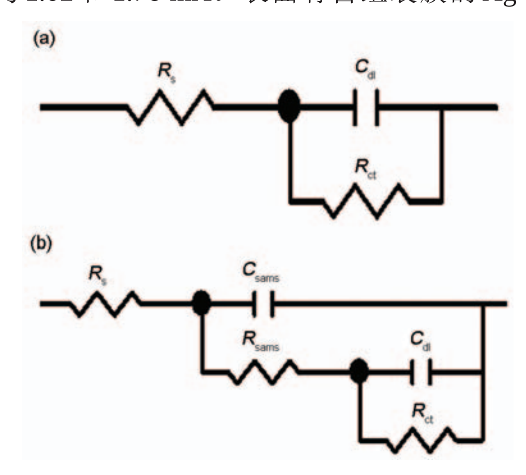


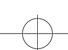
图5 Ag电极表面形成SAMs前后的电化学阻抗等效电路图

Fig.5 Equivalent circuits used to model the EIS data for bare Ag (a) and HDT SAMs covered Ag (b)

表3 等效电路分析结果和表面覆盖度

Table 3 Fittting results of equivalent circuits and surface coverage (θ) of HDT SAMs

SAMs	C_{dl} / μF·cm^{-2}	R_{ct} / kΩ·cm^2	θ / %
Blank	15.70	6.58	---
HDT	2.51	127.65	94.8



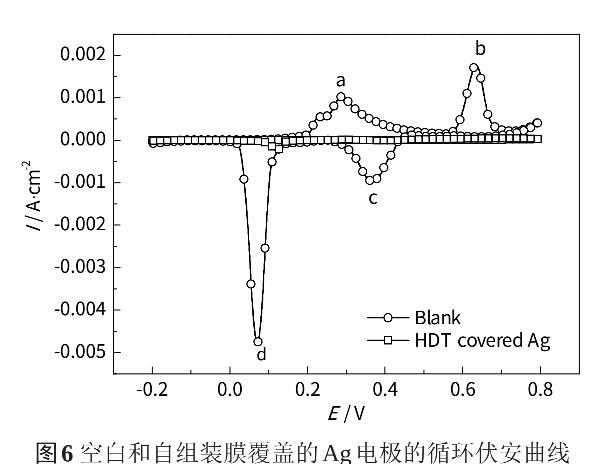


图6 空白和自组装膜覆盖的Ag电极的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammetry curves of blank and HDT SAMs covered Ag

的循环伏安曲线接近为一条直线，已经分辨不出氧化峰和还原峰，说明其氧化峰和还原峰电流都有大幅度降低。因此，可以得出结论：Ag在HDT乙醇溶液中形成的自组装膜能够有效抑制其氧化过程。

4 结论

(1) HDT在60 ℃，0.1 mol/L的乙醇溶液中，自组装2 h后形成的自装膜对Ag的防变色效果最好。

(2) HDT在Ag表面能够形成憎水性的膜，对Ag腐蚀的阳极氧化和阴极还原均有抑制作用，其中对阴极还原过程的阻滞作用更为明显。

(3) 自组装膜的形成，增加了电荷传递电阻，膜的覆盖度为94.8%，缓蚀率达到95.9%，对Ag具有良好的防变色效果。

参考文献

[1] Sinclair J D. Tarnishing of silver by organic sulfur vapor: Rates and film characteristics [J]. J. Electrochem. Soc., 1982, 129(1): 33

[2] Chen C C. The general situation and development trends of silver tarnish prevention [J]. Electroplat. Pollut. Control, 1999, 19(1): 3
(陈春成. 防银变色技术的概况及发展趋势 [J]. 电镀与环保, 1999, 19(1): 3)

[3] Yang C J, Liang C H, Zhang X. Research progress of anti-tarnishing techniques of silver [J]. Electroplat. Finish., 2009, 28(6): 71
(杨长江, 梁成浩, 张旭. 银抗变色工艺研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(6): 71)

[4] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers [J]. Chem. Rev., 1996, 96: 1533

[5] Liu Y L, Yu Z F, Zhou S X, et al. The applications of self-assembled monolayers in metal protection [J]. Paint Coat. Ind., 2004, 34(9): 27
(刘娅莉, 于占锋, 周树学等. 自组装单分子膜技术在金属防护中的应用 [J]. 涂料工业, 2004, 34(9): 27)

[6] Jennings G K, Yong T H, Munro J C, et al. Structural effects on the barrier properties of self-assembled monolayers formed long-chainω-alkoxy-n-alkanethiols on copper [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(10): 2950

[7] Qu J E, Guo X P, Zhang J Z, et al. Electrochemical behavior and micro adhesive force characteristic of corrosion inhibition film [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2008, 24(8): 1507
(屈钧娥, 郭兴蓬, 张金枝等. 缓蚀膜电化学行为与微观粘附力特征 [J]. 物理化学学报, 2008, 24(8): 1507)

[8] Liang C H, Yang C J, Huang N B. Tarnish protection of silver by octadecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution [J]. Surf. Coat. Technol., 2009, 203: 1034

[9] GB/T 2423.20-2014. Environmental testing-Part 2: Test methods-Test Kd: Hydrogen sulphide test for contacts and connections [S]
(GB/T 2423.20-2014. 环境试验第2部分: 试验方法试验Kd: 接触点和连接件的硫化氢试验 [S])

[10] GB/T 2423-1995. Environmental testing for electric and electronic products [S]
(GB/T 2423-1995. 电工电子产品环境试验 [S])

[11] Cao C N. Principles of Erosive Electrochemistry [M]. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 232
(曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 232)

[12] Pauline S A, Sahila S, Gopalakrishnan C, et al. Synthesis, characterization and corrosion protection property of terpolymers derived from poly (MAn-co-MMA) containing benzimidazole derivative as pendant group [J]. Prog. Org. Coat., 2011, 72(3): 443

[13] Wang X Q, Liu R Q, Zhu L Q, et al. Inhibition action and adsorption behaviors of BIT, BIOHT and BIMMT on copper in alkaline medium [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2007, 23(1): 21
(王献群, 刘瑞泉, 朱丽琴等. 碱性介质中BIT, BIOHT和BIMMT对铜的缓蚀性能和吸附行为 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(1): 21)

[14] Cao C N, Zhang J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002: 68
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 68)

[15] Wang J, Li D G, Yu X J, et al. SAMs of dodecyl mercaptan and its corrosion protection on iron surface [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2010, 30: 207
(王静, 李德刚, 于先进等. 十二烷基硫醇在Fe表面自组装成膜及对其的腐蚀保护 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30: 207)

[16] Wang C T. Protection for the Corrosion of Copper [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006: 14
(王春涛. 金属铜腐蚀的防护 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 14)

[17] Wang C T, Chen S H, Zhao S Y. Inhibition effect of AC-treated, mixed self-assembled of phenylthiourea and 1-dodecanethiol on copper [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(1): B11

[18] Liu J H, Gu N. Cyclic voltammetry study of self-assembled layer on silver [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26(5): 290
(刘金红, 顾宁. 循环伏安法研究银表面自组装膜的致性 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(5): 290)

